

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

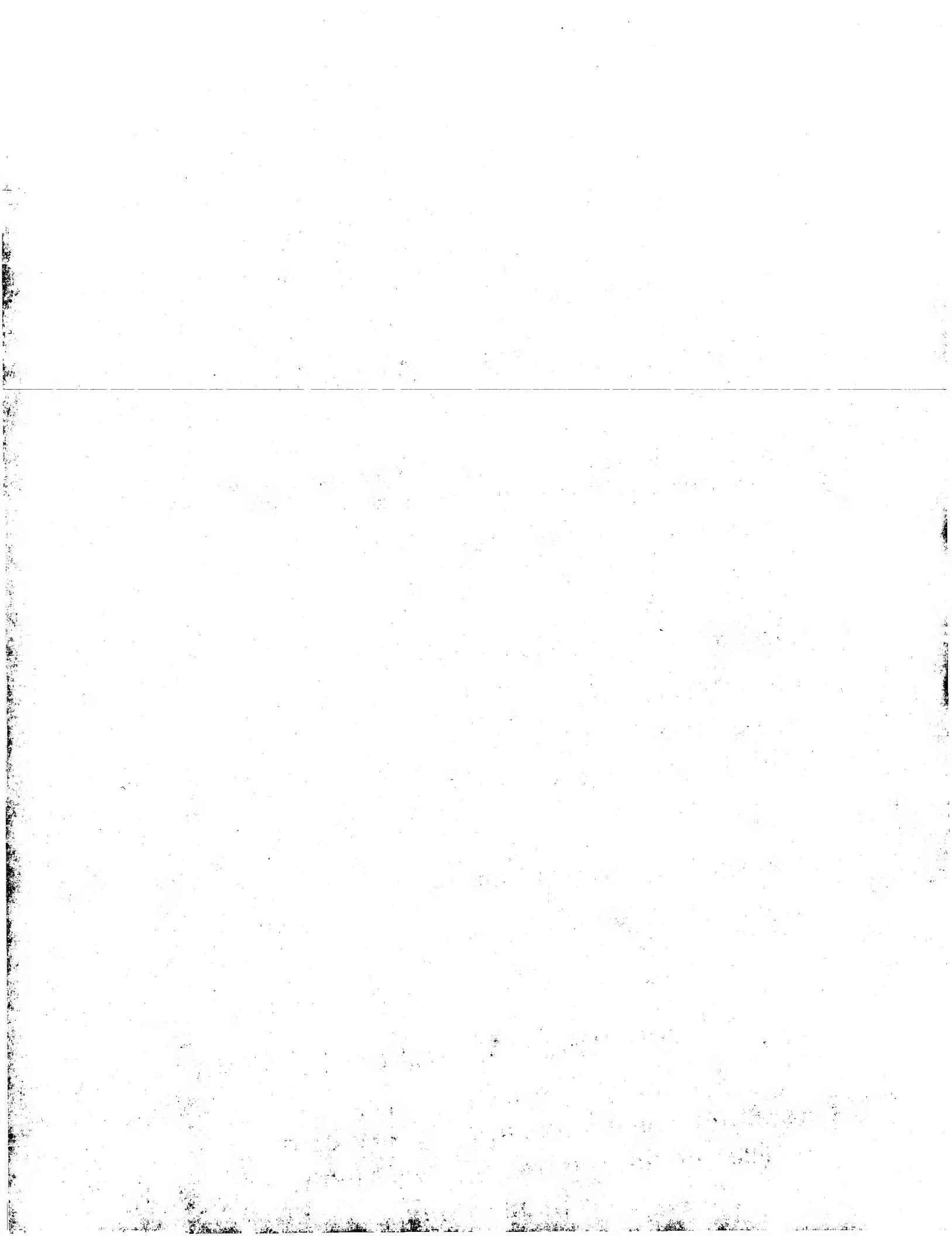
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.



BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

SP

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)



EP 99/3286

REC'D	08 JUL 1999
WIPO	PCT

Bescheinigung

Die Zanders Feinpapiere AG in Bergisch Gladbach/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Verfahren zur Markierung von Papieren und Kartons"

am 20. Mai 1998 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig die Symbole D 21 H, B 41 M und B 41 J der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 20. Mai 1999

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Keller

Patentzeichen: 198 22 605.5

Verfahren zur Markierung von Papieren und Kartons

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung einer dauerhaften Markierung in der obersten Beschichtung von Papiersubstraten und das mit 5 diesem Verfahren erhältliche, in der obersten Schicht eine Markierung aufweisende Papierprodukte, wie Papier und Kartons.

- Häufig besteht das Bedürfnis, Papiersubstrate verschiedenster flächenbezogener Masse dauerhaft mit einem Namen, einer Abbildung, einem Muster, 10 einem Logo oder einer sonstigen Kennzeichnung, insbesondere einer Sicherheitskennzeichnung zu versehen. Hierzu haben sich in der Vergangenheit Wasserzeichen bewährt. Sogenannte echte Wasserzeichen, die auf einer örtlichen Änderungen der Dicke der Papierausgangsmasse beruhen, können durch herkömmliche, im Stand der Technik umfangreich beschriebene 15 Verfahren durch Stoffverdünnung auf dem Sieb der Papiermaschine erzeugt werden. Alternativ können, wie in der DE-A-34 31 577 beschrieben, örtliche Veränderungen der Dicke des Papiers dadurch erzeugt werden, daß die Dickenveränderung auf dem Papiermaschensieb mittels eines gepulsten Massestrahls, wie beispielsweise Wasser oder Luft, oder eines Laserimpulses vorgenommen wird. Die verdünnten Stellen erscheinen dann später 20 im fertigen Papier als in der Durchsicht hellere Stellen. Eine weitere Möglichkeit zur Markierung von Papiersubstraten ist deren Prägung, wie in der WO-A-97/17493 beschrieben.
- 25 Die DE-A-34 25 086 beschreibt ein Verfahren zur Markierung von Drucken durch Einwirkenlassen einer besonderen Form von Energie auf den bedruckten Bogen/die bedruckte Bahn. Als Energieform wird moduliertes Laserlicht, sichtbares Licht, infrarotes Licht, ultraviolettes Licht oder Ultraschall vorgeschlagen. Als Resultat dieser Behandlung mit Energie wird 30 ein Teil des Druckes an den vorbestimmten Stellen abgenommen, wodurch sich die Markierung auf der Bedruckung ergibt. Das Verfahren eignet sich insbesondere für die Erstellung von einzigen Ausfertigungen (Unikaten) eines Druckes.

Die DE-A-37 10 153 beschreibt ein mit einer Abbildung versehenes, mit Mikrokapseln beschichtetes Papier, z.B. Selbstdurchschreibepapier. In dem Verfahren zur Herstellung dieses Papiers wird zunächst mit Hilfe von Laserenergie das Papiersubstrat mit einer Abbildung im Sinne eines Wasserzeichens versehen. Anschließend wird auf die Oberfläche des Papiersubstrats eine als solche transparente Mikrokapselbeschichtung aufgebracht, welche die durch Laserenergie erzeugte Abbildung zwar bedeckt, aber nicht verdunkelt. Die Abbildung bleibt also durch die trockene Mikrokapselbeschichtung des Endproduktes hindurch sichtbar. Die Abbildung soll nachfolgende Verfahren, insbesondere das Bedrucken oder Beschreiben des Papiers nicht stören.

Demgegenüber war es eine Aufgabe dieser Erfindung ein Verfahren zur Verfügung zu stellen mit dem es möglich ist, eine dauerhafte Markierung in einer obersten opaken Beschichtung eines Papiersubstrats verschiedenster gebräuchlicher flächenbezogener Massen, z.B. der Bedruckung, der Metallisierung oder der Lackierung, zu erzeugen, ohne daß das bereits mit dieser obersten Beschichtung versehene Papiersubstrat nochmals einem Arbeitsgang der Markierung unterworfen werden muß.

Diese Aufgabe wurde gelöst durch ein Verfahren zur Erzeugung einer Markierung in der obersten Beschichtung von Papiersubstraten dadurch, daß man vor der Aufbringung der obersten Beschichtung die Oberfläche wenigstens einer der unterhalb der obersten Beschichtung angeordneten Schichten mit Laserenergie behandelt, wobei die oberste Beschichtung des Papiersubstrats opak ist und ausgewählt ist aus wenigstens einer Bedruckung und/oder wenigstens einer Lackierung und/oder wenigstens einer Metallisierung oder Kombinationen davon.

Die Faservliesssubstrate, die im erfindungsgemäßen Verfahren als Papiersubstrat eingesetzt werden können, und die vor der Laserbehandlung gegebenenfalls beschichtet sein können, besitzen eine flächenbezogene Masse (Flächenmasse) von 40, vorzugsweise von 60 bis 400 g/m², vorzugs-

- weise bis 300 g/m². Geeignet für das erfindungsgemäße Verfahren ist daher auch Karton, der üblicherweise eine flächenbezogene Masse von wenigstens 150 g/m², vorzugsweise wenigstens 170 g/m² aufweist. Die zur Beschreibung der Erfindung austauschbar verwendeten Begriffe „Papiersubstrat“ oder „Substrat des Papierprodukts“ umfassen also nicht nur Substrate von klassischen Papieren, wie beispielsweise Schreibpapier, sondern auch Substrate einer Kartons entsprechenden flächenbezogenen Masse.
- 5 10 Die Opazität der obersten Beschichtung wird bestimmt durch Subtraktion der Opazität (in Prozent) eines unbeschichteten Papiersubstrats von der Opazität (in Prozent) des identischen, jedoch unbeschichteten Papiersubstrats. Die Bestimmung der Opazität der beschichteten und unbeschichteten Papiersubstrate als solcher erfolgt nach DIN 53146. Verglichen werden jeweils Bereiche, die nicht mit Laserenergie behandelt sind. Als im Sinne der Erfindung opake Beschichtung wird eine solche Bedruckung und/oder Lackierung und/oder Metallisierung angesehen, die auf einem konventionellen Büropapier mit einer flächenbezogenen Masse von 80 g/m² eine Zunahme der Opazität von wenigstens 5 Prozentpunkten, vorzugsweise 15 20 von wenigstens 8 Prozentpunkten bewirkt. Als Standard-Papiersubstrat zur Bestimmung der Opazität der obersten Beschichtung(en) wurde ein normales, mit einem unpigmentierten Stärkestrich behandeltes Schreibpapier mit einer Opazität (unbeschichtet) von 80 - 82% verwendet.
- 25 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden die Begriffe „opak“ und „nicht transparent“ im Zusammenhang mit der Beschreibung der obersten Beschichtung gleichbedeutend verwendet.

30 Völlig überraschend wurde gefunden, daß sich die durch Einwirkung von Laserenergie (Laserstrahl) auf die Oberfläche einer unterhalb der obersten, nicht transparenten Beschichtung angeordneten Schicht des Papiersubstrats erzeugte Markierung auf der (den) darauf angeordneten Bedruckung(en), und/oder Lackierung(en) und/oder Metallisierung(en) fortsetzt und auf der

Oberfläche dieser obersten Beschichtung in reflektiertem Licht ohne weiteres als Veränderung der Farbdichte, des Farborts, des Glanzes und/oder der Reflexion sichtbar bzw. wahrnehmbar ist. Dieser Effekt ist insbesondere im Zusammenhang mit Papiersubstraten höherer flächenbezogener Masse, wie Kartons mit wenigstens 150 g/m² von Bedeutung, die als solche gar nicht mehr transparent sind, ein klassisches Wasserzeichen also ohnehin keinen Sinn machen würde.

Der durch das erfindungsgemäß Verfahren bewirkte technische Effekt ist insbesondere deshalb überraschend, da es sich bei der erfindungsgemäß auf der mit Laser markierten Schicht angeordneten obersten Beschichtung um eine nicht transparente, d.h. eine opake Beschichtung handelt. Erfindungsgemäß besteht diese oberste Beschichtung aus wenigstens einer Bedruckung und/oder wenigstens einer Metallisierung und/oder wenigstens einer Lackierung oder Kombinationen dieser einzelnen Beschichtungen, die darüber hinaus auch in verschiedener Reihenfolge angeordnet sein können.

So können auf die lasermarkierte Oberfläche des Papiersubstrats die oberste Beschichtung bildend mehrere Folgebeschichtungen folgen, ohne daß die Wahrnehmbarkeit/Sichtbarkeit der Markierung in reflektiertem Licht auf der obersten Schicht darunter leidet. Im Rahmen der Erfindung ist es daher auch möglich, mehrere Bedruckungen, Metallisierungen oder Lackierungen oder Kombinationen dieser verschiedenen Schichten übereinander anzubringen. So ist zum Beispiel für den Farbdruck mindestens ein Dreifarbindruck sowie schwarz als Kontrastverstärker notwendig. Unmittelbar unterhalb der obersten Beschichtung bestehend aus der Bedruckung und/oder Lackierung und/oder der Metallisierung kann ein unpigmentierter, weiß- oder farbig-pigmentierter Strich, der zusätzlich verdichtet (satiniert) sein kann, angeordnet sein.

30

So kann erfindungsgemäß die oberste, auf der lasermarkierten Oberfläche angeordnete, als solche nicht transparente Beschichtung, aus mehreren verschiedenen Einzelbeschichtungen bestehen, wie beispielsweise einer

Metallisierung und einer darauf angeordneten Lackierung und/oder Bedruckung oder einem unpigmentierten, weiß- oder farbig pigmentierten Strich, welcher zusätzlich noch eine Bedruckung oder Lackierung aufweisen kann.

5

Die Bedruckung wird insbesondere mit im Stand der Technik bekannten Offset-, Tief- und Flexo-Druckverfahren, Inkjet-Druckverfahren, Laser-Druckverfahren durchgeführt.

- 10 Die Metallisierung von Papiersubstraten kann durch die im Stand der Technik bekannten Verfahren, beispielsweise durch Direkt- oder Transferverfahren erzeugt werden. Für die Auftragung als Metallschicht auf Papiersubstrate sind insbesondere Aluminium, Kupfer, Gold und Silber geeignet. In einer besonderen Ausgestaltung besteht die oberste Beschichtung aus einer Metallisierung die ausgewählt ist aus den genannten Metallen. Diese Metallisierung kann zusätzlich noch bedruckt und/oder lackiert sein.
- 15

- 20 Im Rahmen der Erfindung übliche Metallisierungen mit einem der oben genannten Metalle weisen eine durchschnittliche Schichtdicke von 10 bis 50 nm, vorzugsweise von 15 bis 30 nm und besonders bevorzugt von 15 bis 25 nm auf. Metallisierungen mit einer Schichtdicke von 10 nm auf Papier mit einer flächenbezogenen Masse von 80 g/m² und einer Opazität von 80 - 82% führen bereits zu einer Opazitätszunahme von über 8 Prozentpunkten
- 25 gegenüber dem unmetallisierten Papier.

Die Lackierung von Papiersubstraten ist ebenfalls im Stand der Technik bekannt. Die Lackierung ist, bedingt dadurch, daß sie entsprechende Pigmente und/oder Farbstoffe umfaßt, weiß oder farbig.

30

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird so verfahren, daß man als Papier- bzw. Kartonsubstrat ein Faservlies, ein an der Oberfläche präpariertes Faservlies, ein beschichtetes Faservlies, welches

gegebenenfalls unterhalb der Beschichtung präpariert und/oder metallisiert sein kann, ein metallisiertes Faservlies, welches gegebenenfalls unterhalb der Metallisierung präpariert und/oder beschichtet sein kann an der Oberfläche mit Laserenergie behandelt. Das erfindungsgemäße Verfahren kann

5 auch ohne weiteres so durchgeführt werden, daß man die Laserenergie auf das noch nasse Faservlies, während der Vliesherstellung einwirken läßt.

Bei dem Faservlies kann es sich um ein Naturfaservlies handeln. Das Faservlies selbst kann transparent oder opak, weiß oder farbig sein und kann an der Oberfläche beispielsweise durch eine unpigmentierte oder

10 pigmentierte Stärkelösung präpariert sein.

Das gegebenenfalls an der Oberfläche präparierte Faservlies kann außerdem mit einem unpigmentierten, weiß- oder farbig-pigmentierten Strich beschichtet sein, welcher zusätzlich verdichtet (satiniert) und gegebenenfalls

15 mit einer Lackierung versehen sein kann.

Eine besondere Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberfläche eines Faservlieses mit Laserenergie behandelt und auf die mit Laserenergie behandelte Oberfläche

20 wenigstens eine weitere Beschichtung aufträgt, die ausgewählt ist aus einer Bedruckung, Lackierung oder Metallisierung.

Eine weitere besondere Ausgestaltung ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberfläche des Faservlieses mit Laserenergie behandelt, die mit

25 Laserenergie behandelte Oberfläche metallisiert und anschließend auf die metallisierte Oberfläche eine Bedruckung und/oder eine Lackierung aufträgt. Im Zusammenhang mit der Metallschicht der Schichtdicke der Metallschicht und deren Erzeugung wird auf die obigen Ausführungen verwiesen. Als Metallisierung bevorzugt ist Aluminium.

30 Eine weitere besondere Ausgestaltung ist dadurch gekennzeichnet, daß man die metallisierte Oberfläche eines Faservlieses, gegebenenfalls nach Aufbringung einer Lackierung oder Bedruckung mit Laserenergie behandelt

und anschließend auf die mit Laserenergie behandelte Oberfläche eine Bedruckung und/oder eine Lackierung aufträgt. Hinsichtlich der für die Metallisierung in Frage kommenden Metalle, Schichtdicken und Herstellungsverfahren wird auf die obigen Ausführungen verwiesen.

5

Eine weitere besondere Ausgestaltung ist dadurch gekennzeichnet, daß man die mit einem unpigmentierten, weiß- oder farbig-pigmentierten Strich versehene Oberfläche eines Faservlieses mit Laserenergie behandelt und anschließend auf die mit Laserenergie behandelte Oberfläche eine Bedruckung und/oder eine Lackierung aufträgt. Der Strich kann zusätzlich verdichtet (satiniert) und gegebenenfalls mit einer Lackierung versehen sein.

10 Eine weitere besondere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, daß man die mit dem oben beschriebenen Strich versehene Oberfläche eines Faservlieses mit Laserenergie behandelt, die mit Laserenergie behandelte Oberfläche metallisiert und anschließend auf die metallisierte Oberfläche eine Bedruckung und/oder eine Lackierung aufträgt. Hinsichtlich der für die Metallisierung in Frage kommenden Metalle, Schichtdicken und Herstellungsverfahren wird auf die obigen Ausführungen verwiesen.

15 Eine weitere Ausführungsform ist dadurch gekennzeichnet, daß man die mit dem oben beschriebenen Strich versehene Oberfläche eines Faservlieses metallisiert, die metallisierte Oberfläche, welche gegebenenfalls mit einer Lackierung oder Bedruckung versehen werden kann, mit Laserenergie behandelt und auf die mit Laserenergie behandelte Oberfläche eine Bedruckung und/oder eine Lackierung aufträgt. Hinsichtlich der für die Metallisierung in Frage kommenden Metalle, Schichtdicken und Herstellungsverfahren wird auf die obigen Ausführungen verwiesen.

20

25 Eine weitere Ausführungsform gemäß der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberfläche eines Faservlieses mit Laserenergie behandelt, die mit Laserenergie behandelte Oberfläche mit einem wie oben

definierten Strich versieht und auf diesen anschließend eine Bedruckung und/oder eine Lackierung aufträgt.

- Bei der in der obersten Beschichtung, also in der Bedruckung, Lackierung oder Metallisierung erkennbaren Markierung handelt es sich üblicherweise um ein Logo, einen Namen, ein Markenzeichen, eine Abbildung, ein Muster, um eine Sicherheitsmarkierung oder eine andere Kennzeichnung, welche die Identifikation des bedruckten/beschriebenen Papiers erleichtert.
- 5 10 Im Zusammenhang mit der Laserbehandlung von Oberflächen von Papier kann auf den Stand der Technik verwiesen werden, beispielsweise auf die Offenbarung der DE-A-37 10 153 und die weitere darin zitierte Literatur.
- 15 Die Laserbehandlung zur Beschriftung bzw. Markierung des Substrats kann erfindungsgemäß mit dem bekannten Verfahren Raster-Scan, bzw. Vektor-Scan mit x-y Galvanometer-Spiegeln, Polygonscannern oder auch Maskenabbildungsverfahren erfolgen.
- 20 Die für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens erforderliche Laserenergie kann von einem gepulsten Laser oder einem Dauerstrichlaser (kontinuierlicher Laser), typischerweise jeweils einem Kohlendioxidlaser geliefert werden. Im Rahmen der Erfindung können auch Nd:YAG-Laser, frequenz-konvertierte Nd:YAG-Laser, Kupferdampf-Laser, Excimer-Laser und Dioden-Laser eingesetzt werden. Die Laserenergie lässt man jeweils auf 25 die unmittelbar unterhalb der obersten Beschichtung angeordnete Schicht einwirken, bevor die oberste Beschichtung aufgetragen wird.

Üblicherweise ist die Energiedichte des Lasers so einzustellen, daß die auf 30 der Oberfläche der mit Laser behandelten Schicht erzeugte Abbildung sichtbar oder zumindest wahrnehmbar ist. Dem Fachmann ist hierzu bekannt, daß dies nicht nur von der Art des Lasers (gepulster oder Dauerstrichlaser), dessen Energielevel, sondern auch abhängig vom Papiertyp und dessen Wassergehalt ist. Zur Erzeugung von sichtbaren oder wahr-

nehmbaren Abbildungen werden in der DE-A-37 10 153 für Papier mit niedrigen bis normalen Feuchtigkeitsgehalten (3 bis 8 Gew.-%) Energiedichten im Bereich von 1,7 bis 5,0 Joules·cm⁻² für gepulste Laser und 2,2 bis 4,8 Joules·cm⁻² für Dauerstrichlaser, in Abhängigkeit von der Bahngeschwindigkeit empfohlen. Bei Papieren mit einem höheren Feuchtigkeitsgehalt sind entsprechend höhere Laserenergien erforderlich. Bei der Verwendung von kontinuierlichen Lasern sind bei Papieren mit niedrigen bis normalen Feuchtigkeitsgehalten Streckenenergien (Quotient von Laserenergie/Laserscangeschwindigkeit) von 3 bis 12 J/m, vorzugsweise von 5,5 bis 8 J/m bevorzugt. Bei Papieren mit hohen Feuchtigkeitsgehalten, die bis zu 90 Gew.-% betragen können, sind Streckenenergien von bis zu 150 J/m erforderlich.

Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es jedoch auch möglich, die Energiedichte des Lasers so zu wählen, daß sie auf dem damit behandelten Substrat keine sichtbaren oder wahrnehmbaren Abbildungen erzeugt. Die Energiedichte kann dabei zwischen 0,1 und weniger als 1,7 Joules·cm⁻², vorzugsweise zwischen 0,1 und 1,6 Joules·cm⁻², besonders bevorzugt zwischen 1,0 und 1,6 Joules·cm⁻², liegen. Die mit diesen Energiedichten erzeugten Veränderungen an der Oberfläche des Papiers oder der Beschichtung des Papiers sind in durchfallendem oder reflektiertem Licht nicht sichtbar oder wahrnehmbar, sondern führen erst in der nachfolgenden Beschichtung bzw. den nachfolgenden Beschichtungen zur Erzeugung bzw. dem Sichtbarwerden einer Markierung. Somit kann das erfindungsgemäße Verfahren grundsätzlich mit Laserenergiedichten von 0,1 bis 5,0 Joules·cm⁻² durchgeführt werden wobei, wie oben beschrieben, nur die zu beschichtende Oberfläche durch Lasereinwirkung modifiziert wird, was nicht notwendigerweise unmittelbar sichtbar/wahrnehmbar ist sondern erst auf der darauf angebrachten Beschichtung zu den erkennbaren, nachfolgend beschriebenen Veränderungen in dieser obersten Beschichtung führt.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann auf einer oder auf beiden Seiten des Papier- bzw. Kartonsubstrates unabhängig voneinander durchgeführt werden.

- 5 Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens, also durch die Behandlung des beschichteten oder unbeschichteten Papiersubstrats mit Laserenergie wird eine Oberfläche eingestellt, die bei einem anschließenden weiteren Beschichtungsprozess, insbesondere einem Metallisierungs- oder Druckprozess eine gegenüber dem mit Laser unbehandelten Material 10 verändert ist. Diese Veränderung in der Oberfläche setzt sich in der nachfolgenden Beschichtung (Bedruckung, Lackierung, Metallisierung) fort und führt hier zu ohne weiteres erkennbaren Veränderungen in der Farbdichte, Farbton, Glanz und/oder Reflexion.
- 15 Ebenso ist es möglich vor Auftragung der obersten Beschichtung nicht nur eine sondern die Oberfläche verschiedener auf dem Faservlies angeordneten Schichten mit Laserenergie zu behandeln, was auf der obersten Beschichtung zu einer Markierung führt, die als solche eine unterschiedliche Farbdichte, Farbton, Glanz und/oder Reflexion aufweist. Bevorzugt ist jedoch 20 die Behandlung der Oberfläche einer einzigen Schicht mit Laserenergie.

- Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es möglich, digitalisierte Abbildungsvorlagen auf das noch nicht endgültig beschichtete, insbesondere bedruckte, metallisierte und/oder lackierte Papier zu übertragen, wobei die 25 Abbildung dann nach dem endgültigen Beschichtungsschritt, also dem Bedrucken, Lackieren oder Metallisieren in der obersten Beschichtung sichtbar wird. Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht es also, die Markierung erst in der obersten Beschichtung sichtbar werden zu lassen, wohingegen herkömmliche „Wasserzeichen“-Verfahren darauf abzielen, die 30 Markierung im Papiersubstrat selbst sichtbar werden zu lassen. Herkömmliche Wasserzeichenverfahren sind bei Faservliesssubstraten höherer flächenbezogener Massen, wie beispielsweise bei Kartons mit wenigstens 150 g/m², ohnehin nicht ohne weiteres einsetzbar.

Die durch das erfindungsgemäße Verfahren erzeugten Markierungen sind insbesondere am metallisierten Papier im reflektiertem Licht ohne weiteres sichtbar bzw. wahrnehmbar.

- 5 Die Erfindung betrifft ferner in der obersten Beschichtung eine Markierung aufweisende Papierprodukte, wie Papiere und Kartons, die durch das vorstehend beschriebene Verfahren erhältlich sind. Diese markierten Papiere und Kartons aus einem wie oben beschriebenen Substrat, welches auf dessen Oberfläche mit Laserenergie behandelt wurde und einer darauf angeordneten obersten, opaken Beschichtung, auf deren Oberfläche die Markierung, die auf dem darunter liegenden Papiersubstrat durch Laser erzeugt wurde, ohne weiteres durch eine Veränderung der Farbdichte, des Farborts, des Glanzes und/oder der Reflexion wahrnehmbar ist. Die auf der mit Laser behandelten Schicht des Substrats angebrachte oberste opake
- 10 Beschichtung besteht aus wenigstens einer Bedruckung und/oder wenigstens einer Metallisierung und/oder wenigstens einer Lackierung oder einer Kombination dieser Einzelbeschichtungen, die in unterschiedlicher Reihenfolge angebracht sein können.
- 15
- 20 Das mit Laser behandelte Substrat des Papierprodukts, also das Papier- und Kartonsubstrat ist ausgewählt aus der Gruppe der Faservliese, an der Oberfläche präparierten Faservliese, beschichteten Faservliese, welche gegebenenfalls unterhalb der Beschichtung präpariert und/oder metallisiert sein können, metallisierten Faservliese, welche gegebenenfalls unterhalb
- 25 der Metallisierung präpariert und/oder beschichtet sein können.

Zu den einzelnen Beschichtungen, Metallisierungen, Präparationen, den flächenbezogenen Massen und den weiteren Merkmalen des Faservlieses vor der Behandlung mit Laserenergie und den Ausgesaltungen des in der

30 Oberfläche eine Markierung aufweisenden Papierproduktes (Papier oder Karton) wird auf die diesbezüglichen obigen Ausführungen Bezug genommen.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele weiter erläutert, ohne sie jedoch zu beschränken.

Beispiele:

5 **Bezugsbeispiele**

- Der Einfluß von verschiedenen obersten Beschichtungen auf die Zunahme der Opazität von Papiersubstraten wurde bestimmt. Hierzu wurde die Opazität des Papiersubstrats ohne Beschichtung von der Opazität des die 10 oberste Beschichtung aufweisenden Papiersubstrats subtrahiert, um so eine Aussage über die Opazität bzw. Deckkraft der Beschichtung selbst zu gewinnen. Aus der Differenz ergab sich ein Prozentwert, welcher der absoluten, der durch die Beschichtung bewirkten Zunahme der Opazität in Prozentpunkten entspricht. Die Opazität des Papiers vor und nach der 15 Beschichtung wurde jeweils nach DIN 53146 bestimmt.

Tabelle 1

- Papiersubstrat - flächenbezogene Masse	oberste Beschichtung	Zunahme der Opazität in Prozentpunkten gegenüber unbeschichtetem Papiersubstrat	Bemerkung
- Selbstdurchschreibe-Rohpapier - 55 g/m ²	- Mikrokapselbeschichtung - 5 g/m ² Trockenbeschichtungsgewicht	1,3 - 2,5	1
- ZETA®-Büropapier - 80 g/m ²	- Mikrokapselbeschichtung - 5 g/m ² Trockengewicht	0,8 - 2,0	2
- ZETA®-Büropapier - 80 g/m ²	- Inkjet-Bedruckung	9,0 - 12,4	3
- ZETA®-Büropapier - 80 g/m ²	- Offset-Bedruckung	8,0 - 12,3	4
- ZETA®-Büropapier - 80 g/m ²	- Aluminium-Metallisierung - Schichtdicke etwa 10 nm	≥ 8,5	5

Bemerkungen zu Tabelle 1:

- 1: Beispiel gemäß EP 0240259
- 2: ZETA® = eingetragene Marke der Firma Zanders Feinpapiere AG, Deutschland, normales mit unpigmentiertem Stärkestrich behandeltes Schreibpapier mit einer Opazität von 80 - 82% (unbeschichtet)
- 3: Hewlett Packard DeskJet 870 Inkjet-Drucker, gemessen für die Hewlett Packard Inkjet Farben rot, grün und blau, normaler Druckmodus
- 4: Labor-Andruckgerät (Firma Prüfbau), Offset-Farben rot und blau, mittlere Farbdichte
- 5: Metallisierung gemäß EP 0098368

Die Bedruckungen, Lackierungen oder Metallisierungen in den nachfolgenden Beispielen bewirkten auf dem oben genannten ZETA®-Büropapier jeweils Opazitätszunahmen um wenigstens 8 Prozentpunkte. Die Inkjet- und Offset-Bedruckungen sowie die Metallisierungen wurden jeweils, wie in den Bezugsbeispielen beschrieben, durchgeführt.

20 Beispiel 1

Bei diesem Beispiel wurde ein kontinuierlicher Kohlendioxid-Laser mit 30 Watt Leistung verwendet, um unter Verwendung einer Streckenenergie (Laserleistung/Laserscangeschwindigkeit) von 120 J/m, ein auf einem Papiermaschinensieb befindliches Faservlies mit einem Wassergehalt von 88 Gew.-% mit 6 x 35 mm großen Markierungen zu versehen. Das Faservlies wurde bis auf einen Feuchtigkeitsgehalt von 6-7 Gew.-% getrocknet und hatte eine flächenbezogene Masse von 85 g/m².

Nach der Papiertrocknung wurde das Papier mittels Offset- und Inkjet-Druckverfahren bedruckt.

Bei beiden Druckverfahren sind die Lasermarkierungen im reflektierenden Licht sichtbar und von guter Qualität.

Beispiel 2

- Bei diesem Beispiel wurde ein 100 Hz (Nennwert) gepulstes Kohlendioxidlasersystem mit einer Pulsenegie von 3,27 J is 5,27 J verwendet, um ein auf einem Papiermaschinensieb befindliches Faservlies mit einem Wassergehalt von 88 Gew.-% mittels Schattenprojektion mit $0,64 \text{ cm}^2$ großen Markierungen zu versehen. Das Faservlies wurde bis auf einen Feuchtigkeitsgehalt von 6-7 Gew.-% getrocknet und hatte eine flächenbezogene Masse von 85 g/m^2 .
- 5 Nach der Trocknung wurde das Papier mittels Offset- und Inkjet-Druckverfahren bedruckt.
- Es zeigte sich, daß für eine sichtbare Markierungsbildung bei beiden Druckverfahren, eine Energiedichte von $\geq 8,0 \text{ J/cm}^2$ einen Minimumschwellenwert darstellt.
- 10

15

Beispiel 3

- In diesem Beispiel wurde ein kontinuierlicher Kohlendioxidlaser mit 30 Watt Ausgangsleistung verwendet, um mit einer Betriebsleistung von 3 Watt, 80 20 g/m^2 schwere, mit einer unpigmentierten Stärkelösung versehene, weiße und farbige „Naturpapiere“ mit einem Feuchtigkeitsgehalt von ca. 6-7 Gew.-%, unter Verwendung einer Streckenenergie von 6 J/m, mit $13 \times 70 \text{ mm}$ großen Markierungen zu versehen.
- Nach Aufbringung der Markierungen wurden die mit einer Markierung 25 versehenen Oberflächen mittels Offset- und Inkjet-Druckverfahren bedruckt.
- Bei beiden Druckverfahren sind die Lasermarkierungen im reflektierenden Licht sichtbar und von guter Qualität.

Beispiel 4

30

- Bei diesem Beispiel wurde ein 200 g/m^2 schweres Basispapier mit einer wäßrigen, pigmentierten Streichfarbenformulierung und mittels cast-coating-

Verfahren einseitig mit Trockenbeschichtungsgewichten von annähernd 20 g/m² beschichtet, und mittels Hochglanztrockenanlage fertiggestellt.

- Anschließend wurde mit einem Testgerät ein kontinuierlicher Kohlendioxidlaser mit 30 Watt Ausgangsleistung verwendet, um mit einer Betriebsleistung von 3 Watt und einer Streckenleistung von 6 J/m, 13 x 70 mm große Markierungen in der Beschichtung des so fertiggestellten Papiers zu erzeugen.
- 5

Nach Aufbringung der Markierungen wurde die mit einer Markierung versehene Oberfläche mittels Offset-Druckverfahren bedruckt.

10

Nach der Bedruckung waren die Markierungen im reflektierenden Licht sichtbar und von guter Qualität.

Beispiel 5

15

In diesem Beispiel wurde ein kontinuierlicher Kohlendioxidlaser mit 30 Watt Ausgangsleistung verwendet, um auf verschiedenen weißen, unbeschichteten und beschichteten Papieren, unter Verwendung einer Streckenenergie von 6 J/m, 13 x 70 mm große Markierungen zu erzeugen, wonach die Papiere auf den durch Laserstrahlung markierten Oberflächen mittels Metallbedampfungsverfahren metallisiert wurden.

20

Die flächenbezogenen Massen der verwendeten Papiere waren 55, 80 und 220 g/m² bei den unbeschichteten Papieren, 70 und 250 g/m² bei den einseitig beschichteten, 90 und 200 g/m² bei den zweiseitig beschichteten Papieren und der Bereich des Feuchtigkeitsgehaltes war von 6 bis 8 Gew.-%

25

Es zeigte sich, daß unabhängig vom Papiertyp (unbeschichtet/beschichtet) sowie der flächenbezogenen Masse, die nach der Metallisierung erhaltenen Markierungen, je nach Art der Beleuchtung, in reflektierendem Licht heller/dunkler waren und lieferten daher einen Kontrast mit der Fläche des Papiers, die keine Markierung trug.

30

Das metallisierte Papier wurde auf seine funktionelle Brauchbarkeit getestet unter Verwendung des Papiers als Druckmaterial und die Brauchbarkeit erwies sich als zufriedenstellend.

5 **Beispiel 6**

Dieses Beispiel zeigt, wie die durch Laserstrahlung gebildeten Markierungen bei unterschiedlichen Energieniveaus variieren.

Die verwendeten Papiere entsprechen denen in Beispiel 5, wobei die
10 Streckenenergie der Laserstrahlung von 3 bis 12 J/m variiert wurde.

Es zeigte sich, daß eine Streckenenergie von unter 5 J/m einen angenäher-
ten Minimumschwellenwert bei unbeschichteten, und 4 J/m bei beschichte-
ten Papieren für eine sichtbare Markierung nach der Metallisierung darstellt.

Sichtbare Markierungen werden immer erhalten bei Streckenenergien von
15 5,5 bis 8 J/m. Streckenenergien von > 8 J/m ergaben nach der Metallisierung
Markierungen mit guter Sichtbarkeit, aber die Papiere zeigten vor der
Metallisierung schon relativ starke Carbonisierungserscheinungen im
Bereich der Markierungen.

20 **Beispiel 7**

In diesem Beispiel wurde mittels Schattenprojektion über eine Maske ein kontinuierlicher Kohlendioxid-1 kW-Laser eingesetzt, um auf verschiedenen Papieren (unbeschichtet/beschichtet; weiß/farbig) bei verschiedenen

25 Bahngeschwindigkeiten und auf einem Testgerät Markierungen zu erzeugen, wie in nachfolgender Tabelle 2 angegeben:

Tabelle 2

Papiertyp Flächenmasse (g/m ²)	Papierfarbe	Bahngeschwindigkeit (m/min)
55 unbeschichtet	weiß	175
80 unbeschichtet	weiß	175
80 unbeschichtet	hellblau	200
220 unbeschichtet	weiß	200
70 einseitig beschichtet	weiß	200
250 einseitig beschichtet	weiß	200
250 einseitig beschichtet	blau	200
90 zweiseitig beschichtet	weiß	200
200 zweiseitig beschichtet	weiß	200

- 5 Die Markierungsgröße war in jedem Fall 11 x 12 mm. Nach Aufbringung der Markierungen wurden mit einer Markierung versehene Oberfläche mittels Metallbedampfung metallisiert. Die nach der Metallisierung erhaltenen Markierungen waren im reflektierenden Licht gut sichtbar und von annehmbarer Qualität. Die metallisierten Papiere wurden gemäß Beispiel 5 getestet
- 10 und erwiesen sich als zufriedenstellend.

Beispiel 8

- In diesem Beispiel wurde ein 100 Hz (Nennwert) gepulstes Kohlendioxid-lasersystem mit einer Pulsennergie von 2,0 Joule verwendet, um ein weißes, unbeschichtetes 55 g/m² Papier sowie ein weißes, einseitig beschichtetes 70 g/m² Papier bei Bahngeschwindigkeiten von 50 bis 350 m/min mittels Schattenprojektion mit Markierungen zu versehen.
- Bei einer Abbildungsgröße von 10 x 8 mm, entsprechend einer Energiedichte von 2,5 Joule/cm², und unterschiedlichen Repetitionsraten, zeigten die Markierungen eine gute Sichtbarkeit in reflektiertem Licht.

- Nach Aufbringung der Markierungen wurde die mit einer Markierung versehene Oberfläche mittels Metallbedampfung metallisiert. Die nach der Metallisierung erhaltenen Markierungen waren im reflektierenden Licht sichtbar und von annehmbarer Qualität. Die metallisierten Papiere wurden
- 5 gemäß Beispiel 5 getestet und erwiesen sich als zufriedenstellend.

Beispiel 9

- In diesem Beispiel wurde ein kontinuierlicher Kohlendioxidlaser mit 30 Watt 10 Ausgangsleitung verwendet, um mit einer Betriebsleistung von 3 Watt 55 g/m² Basispapiere mit einem Feuchtigkeitsgehalt von 6-7 Gew.-%, unter Verwendung einer Streckenenergie von 6 J/m, mit 13 x 70 mm großen 15 Markierungen zu versehen, wonach die Basispapiere einseitig sowohl auf den markierten als auch auf den nichtmarkierten Oberflächen mit einer wässrigen, Mikrokapseln-freien, pigmentierten Streichfarbenformulierung, wie sie bei cast-coated-Papieren verwendet wird mit Trockenbeschichtungsgewichten von annähernd 20 g/m² beschichtet wurden.

Die mittels Hochglanztrockenanlage fertiggestellten Papiere zeigten in jedem Fall Markierungen mit akzeptabler Sichtbarkeit; sie wurden auf ihre funktionelle Brauchbarkeit getestet und die Brauchbarkeit erwies sich als zufriedenstellend.

Beispiel 10

- 25 Dieses Beispiel zeigt, wie die durch Laserstrahlung gebildeten Markierungen bei unterschiedlichen Energieniveaus variieren.

Das Basispapier und der Laser waren wie im Beispiel 9 beschrieben, wobei die Streckenenergie der Laserstrahlung von 5 bis 12 J/m variiert wurde.

Es zeigte sich, daß eine Streckenenergie von unter 5 J/m einen Minimumschwellenwert für eine sichtbare Markierungsbildung darstellt. Sichtbare Markierungen wurden immer erhalten bei Streckenenergien von 5,5 bis 9 J/m. Streckenenergien von > 9 J/m ergaben Markierungen mit guter

11 23.06.99

19

Sichtbarkeit, aber die Basispapiere zeigten schon relativ starke Carbonisierungserscheinungen im Bereich der Markierungen.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Erzeugung einer Markierung in der obersten Beschichtung von Papiersubstraten dadurch, daß man vor der Aufbringung der obersten Beschichtung die Oberfläche wenigstens einer der unterhalb der obersten Beschichtung angeordneten Schichten mit Laserenergie behandelt, wobei die oberste Beschichtung des Papiersubstrats opak ist und ausgewählt ist aus wenigstens einer Bedruckung und/oder wenigstens einer Lackierung und/oder wenigstens einer Metallisierung oder Kombinationen davon.
10
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß unmittelbar unterhalb der obersten Beschichtung ein unpigmentierter, weiß- oder farbig-pigmentierter Strich angeordnet ist, welcher zusätzlich verdichtet (satiniert) und gegebenenfalls mit einer Lackierung versehen sein kann.
15
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Faservlies, ein an der Oberfläche präpariertes Faservlies, ein beschichtetes Faservlies, welches gegebenenfalls unterhalb der Beschichtung präpariert und/oder metallisiert sein kann, ein metallisiertes Faservlies, welches gegebenenfalls unterhalb der Metallisierung präpariert und/oder beschichtet sein kann an der Oberfläche mit Laserenergie behandelt.
20
- 25 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das gegebenenfalls an der Oberfläche präparierte Faservlies beschichtet ist mit einem unpigmentierten, weiß- oder farbig-pigmentierten Strich, welcher zusätzlich verdichtet (satiniert) und gegebenenfalls mit einer Lackierung versehen sein kann.
- 30 5. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberfläche eines Faservlieses mit Laserenergie behandelt und auf die mit Laserenergie behandelte

Oberfläche wenigstens eine weitere Beschichtung aufträgt, die ausgewählt ist aus einer Bedruckung, Lackierung oder Metallisierung.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche,
5 dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberfläche des Faservlieses mit
Laserenergie behandelt, die mit Laserenergie behandelte Oberfläche
metallisiert und anschließend auf die metallisierte Oberfläche eine
Bedruckung und/oder eine Lackierung aufträgt.
- 10 7. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, daß man die metallisierte Oberfläche eines
Faservlieses, gegebenenfalls nach Aufbringung einer Lackierung oder
Bedruckung mit Laserenergie behandelt und anschließend auf die mit
15 Laserenergie behandelte Oberfläche eine Bedruckung und/oder eine
Lackierung aufträgt.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, daß man die mit einer Beschichtung gemäß
Anspruch 4 versehene Oberfläche eines Faservlieses mit Laserenergie
20 behandelt und anschließend auf die mit Laserenergie behandelte
Oberfläche eine Bedruckung und/oder eine Lackierung aufträgt.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, daß man die mit einer Beschichtung gemäß
Anspruch 4 versehene Oberfläche eines Faservlieses mit Laserenergie
25 behandelt, die mit Laserenergie behandelte Oberfläche metallisiert und
anschließend auf die metallisierte Oberfläche eine Bedruckung
und/oder eine Lackierung aufträgt.
- 30 10. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, daß man die mit einer Beschichtung gemäß
Anspruch 4 versehene Oberfläche eines Faservlieses metallisiert, die
metallisierte Oberfläche, welche gegebenenfalls mit einer Lackierung

oder Bedruckung versehen werden kann, mit Laserenergie behandelt und auf die mit Laserenergie behandelte Oberfläche eine Bedruckung und/oder eine Lackierung aufträgt.

5 11. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberfläche eines Faservlieses mit Laserenergie behandelt, die mit Laserenergie behandelte Oberfläche mit einer Beschichtung gemäß Anspruch 2 versieht und auf diesen anschließend eine Bedruckung und/oder eine Lackierung aufträgt.

10

12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 5 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Faservlies transparent, opak, weiß oder farbig ist und gegebenenfalls eine Oberflächenpräparation aufweist.

15

13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 2 und 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Beschichtung des Faservlieses um einen unpigmentierten oder weiß- oder farbig-pigmentierten Strich handelt, welcher zusätzlich verdichtet (satiniert) und zusätzlich mit einer Lackierung versehen sein kann.

20

14. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallisierung aus Kupfer, Aluminium, Gold oder Silber ist.

25

15. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Markierung ein Logo, ein Name, ein Markenzeichen, eine Abbildung oder eine Sicherheitsmarkierung ist.

30

16. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Papiersubstrat eine flächenbezogene Masse von 40 bis 400 g/m² aufweist.

1. 23.06.99

23

17. Markiertes Papierprodukt erhältlich durch ein Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16.

MP 23.06.99

24

Zusammenfassung

Verfahren zur Markierung von Papieren und Kartons

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Markierung von beschichteten, insbesondere bedruckten, lackierten oder metallisierten Papiersubstraten, dadurch daß man vor dem Bedrucken, Lackieren oder Metallisieren das Papiersubstrat mit Laserenergie behandelt. Die Erfindung betrifft ferner nach 10 diesem Verfahren hergestellte markierte Papiere und Kartons.

